28. 5

1888

Ueber den Werth

der zum

Salzsäurenachweis im Mageninhalt

benutzten Farbenreaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

in der

Medicin, Chirurgie und Geburtshülfe

der Hohen medicinischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität

zu Göttingen

vorgelegt und verfasst von

Otto Bunnemann

aus Adelebsen.

Göttingen,

Druck der Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kästner.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154024_0333

Seinem verehrten Chef

Herrn Geheimrath Dr. Wahrendorff

in tiefster Ehrfurcht gewidmet

vom

Verfasser.

Die Eigenschaft gewisser Anilinfarbstofflösungen beim Zusatz freier Säure mit einem Farbenwechsel zu reagieren, wurde zuerst von van den Velden[1]) für klinische Zwecke zum Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalt empfohlen. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Anilinfarbstofflösungen keineswegs sicher sind, um das Vorhandensein freier Salzsäure im Mageninhalt festzustellen, denn Uffelmann[2]) und Andere vermochten durch Versuche mit reinen Lösungen festzustellen, dass organische Säuren, wie Milchsäure, die sich bei pathologischen Zuständen des Magens in grösserer Menge vorfindet, dieselben Reactionen bei Anwendung der Anilinfarbstoffe auftreten lassen, wie die freie Salzsäure, und dass Peptone, Albuminate und Phosphate die Reactionen jener Farbstofflösungen auf freie Salzsäure zu hemmen im Stande sind.

---

1) Deutsches Archiv für klin. Medic. Bd. XXIII.

2) Deutsches Archiv für klin. Medic. Bd. XXVI u. Zeitschrift für klin. Medic. Bd. VIII.

Von Hösslin [1]) wurde dann ein neuer Farbstoff empfohlen, das Congorot, welches sich als Congopapier — ein mit diesem Farbstoff imprägniertes Filtrirpapier — besonders praktisch erweisen sollte. Auch Riegel [2]) verwerthete das Congopapier bei seinen Untersuchungen und konnte ihm seine Anerkennung nicht versagen. Boas [3]) prüfte das Congorot mit reinen Lösungen und fand, dass auch bei ihm Peptone, Albuminate und Phosphate hemmend auf die Salzsäure-Reaction einwirkten. Neuerdings empfahl Günzburg [4]) als Reagens auf freie Salzsäure eine alkoholische Phloroglucin-Vanillin-Lösung, die auf organische Säuren nicht reagieren und in ihrer Reaction auf Salzsäure durch Peptone, Albuminate und Phosphate nicht gehemmt werden sollte, Eigenschaften, die Haas [5]) noch kürzlich bestätigte.

Ich habe es mir nun zur Aufgabe gemacht, das Wesen der genannten Reagentien festzustellen und sie in ihrem Werte für die Praxis mit einander zu vergleichen.

Von Methylviolett benutzte ich 6 B Ludwigshafen, welches hinter dem Präparat von König, Berlin, Dorotheenstrasse, wie nachher gezeigt werden soll, in Feinheit seiner Reactionen zurückblieb. Von Methylviolett und Congorot, Ludwigshafen, stellte ich wässerige Lösungen her, während ich eine klare Tropaeolin-Lösung nur durch Auflösen von Tropaeolin in einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol erhielt. Die Concentration stellte ich nach Gutdünken her, da sich herausstellte, dass

1) Münchener med. Wochenschr. 1886. No VI.

2) Deutsche med. Wochenschr. 1886. 4°. XXXV.

3) Ueber Tropaeolinpapier als Reagens auf freie Salzsäure im Mageninhalt. Deutsche medicinische Wochenschrift. No. 39, pg. 852.

4) Centralblatt für klinische Medicin 1887.

5) Münchener med. Wochenschr. 1888. No. VIII.

die Concentration der Farbstofflösungen ohne Einfluss auf die Feinheit der Reactionen war. Die Tropaeolinlösung musste häufiger erneuert werden, da sie nach längerem Stehen nicht mehr sicher reagierte. Im Allgemeinen war ich bemüht, schöne, klare concentrirte Lösungen herzustellen. Das Phloroglucin-vanillin benutzte ich nach der gegebenen Günzburg'schen Vorschrift: 2 Teile Phloroglucin, 1 Teil Vanillin und 30 Teile Alkohol. Von dieser Lösung setzte ich einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit zu und verdampfte vorsichtig das Gemisch auf einer Porzellanschale. Die Reaction auf Salzsäure gab sich dadurch zu erkennen, dass, wenn die Flüssigkeit über einer Flamme verdampft war, ein roter Niederschlag zurückblieb. War die Concentration der Salzsäure so gering, dass sich keine Rotfärbung zeigte, sondern der Niederschlag gelb blieb, so trat oft noch eine Reaction auf, wenn man von derselben Salzsäurelösung auf dem gelben Fleck einen Tropfen verdampfen liess. Die Stelle, wo der Tropfen verdampft war, wurde durch einen roten Ring gekennzeichnet.

Meine erste Aufgabe musste sein, festzustellen, auf wie geringe Mengen Salzsäure in reiner wässeriger Lösung die Farben reagierten, und ob andere Säuren, die im Magen noch vorkommen, eine gleiche Reaction hervorzubringen vermöchten und in welcher Concentration. Die weiter unten bezeichneten Werte fand ich in der Weise, dass ich eine Säurelösung von bestimmter Concentration durch Wägung herstellte, von derselben mit der Messpipette immer schwächer werdende Verdünnungen herstellte und denselben der Menge der Flüssigkeit entsprechende Menge Farbstofflösung zusetzte.

Es ergab sich Folgendes, indem ich von einer Salzsäure von specifischem Gewicht 1,124 die folgenden Verdünnungen herstellte und die angegebenen Farben zusetzte.

Reagens.	Concentration der Salzsäure.	Reaction	Bemerkungen.
Congorot (Ludwigshafen.)	0,5 : 1000	blau	
	0,1 : 1000	blau	stark violette Nüance.
	0,05 : 1000	violett	
	0,025 : 1000	violett	noch Reaction.
	0,02 : 1000	rot	Reaction völlig verschwunden.
Methylviolett (Ludwigshafen.)	0,1 : 1000	blau	
	0,05 : 1000	noch blau	
	0,033 : 1000	violett	keine Reaction erkennbar.
Methylviolett (Berlin.)	0,125 : 1000	noch blau	
	0,1 : 1000	violett	keine Reaction.
Tropaeolin (Göttingen, Jordan & Faust.)	0,1 : 1000	noch rote Reaction	
	0,05 : 1000	gelb	keine Reaction.
Phloroglucinvanillin	0,05 : 1000	noch Reaction	geringe rote Färbung
	0,033 : 1000	gelb	keine Reaction

Milchsäure. Specif. Gewicht 1,12.

Reagens	Concentration der Milchsäure	Reaction	Bemerkungen
Congorot	1 : 100	fast blau	ganz geringe violette Nüance
	1 : 500	violette Nüance	entsprechend einer H.Cl. Concentration von 0,1 : 1000 (lila)
	0,033 : 1000	noch violett	
	0,02 : 1000	rot	keine Reaction.
Methylviolett	1 : 500	schön blau	
	1 : 1000	violett	bei Vergleichung mit reiner Farbstofflösung von gleicher Concentration noch eine Reaction zu erkennen.

Reagens	Concentration der Milchsäure	Reaction	Bemerkungen
Tropaeolin	1 : 500	schön rot	
	0,5 : 1000	—	noch geringe Reaction erkennbar
	0,33 : 1000	gelb	keine Reaction
Phloroglucin-vanillin	1 : 100	gelb	keine Reaction

Ameisensäure.

Reagens	Säureconcentr.	Reaction	Bemerkungen
Congorot	1 : 100	fast blau	
	0,01 : 1000	noch lila	noch eine Reaction zu erkennen
		—	
Methylviolett	1 : 100	schon blau	
	1 : 1000	noch blau	
	0,5 : 1000	—	noch eine Reaction zu erkennen
Tropaeolin	1 : 100	schön rot	
	1 : 1000	noch rot	
	0,5 : 1000	—	noch eine Reaction zu erkennen
Phloroglucin-vanillin.	1 : 100	gelb	keine Reaction

Essigsäure. Eisessig.

Reagens	Säureconcentr.	Reaction	Bemerkungen
Congorot	1 : 100	violett	
	0,33 : 1000	—	noch eine Reaction zu erkennen

Reagens	Säureconcentr.	Reaction	Bemerkungen
Methylviolett	1 : 500	noch schön blau	
	1 : 1000	—	noch eben bei Vergleichung mit reiner Farbstofflösung Reaction zu erkennen.
			noch geringe Reaction.
Tropaeolin	1 : 500	schön rot	
	1 : 1000	—	noch geringe Reaction
Phloroglucin-vanillin.	1 : 100	gelb	keine Reaction

Buttersäure.

Reagens	Säureconcentr.	Reaction	Bemerkungen
Congorot	1 : 100	violett	
	0,01 : 1000	violet (lila)	noch Reaction zu erkennen
Methylviolett	1 : 100	schönviolett	
Tropaeolin	1 : 100	schön rot	
	1 : 1000	—	eben noch eine Reaction zu erkennen
Phloroglucin-vanillin	1 : 100	gelb	gab keine Reaction

Es ergiebt sich aus dieser tabellarischen Zusammenstellung, dass die Feinheit der Reactionen aller Farbstoffe auf Salzsäure wenig differiert. Das Congorot reagiert auf die stärksten Grade der Salzsäure mit einer blauen Farbenmetamorphose; bei schwächeren Concentrationen tritt eine violette resp. lila Farbe auf. Das echte

Blau der Salzsäurereaction des Congorot kann durch die organischen Säuren nicht hervorgerufen werden, im Ganzen bleibt bei ihnen die Farbe der Reaction in der Grenze des violetten. Am Nächsten kommt die Reaction der Milchsäure und Ameisensäure dem Blau der Salzsäurereaction, so dass ich bei einer Concentration von 1 : 100 die Farbe fast blau nennen konnte. Bei Essigsäure und Buttersäure war aber auch bei einer Concentration von 1 : 100 die Reaction eine völlig violette. Mit Methylviolett und Tropaeolin gaben alle Säuren den gleichen Farbenwechsel, das erstere färbt sich bei Anwesenheit einer Säure blau — bei starkem Salzsäuregehalt grün —, das zweite rot. Sie reagieren allerdings auf Mengen Salzsäure, die mehr als zehnfach geringer sind, als die geringsten Mengen der anderen Säuren, die eine Reaction hervorzurufen vermögen. Dennoch ist ersichtlich, dass die Mengen der organischen Säuren, die bei Methylviolett und Tropaeolin eine Reaction hervorbringen, nicht ausserhalb des Bereichs der im Magen möglichen Concentrationen liegen. Also muss man annehmen, dass durch Anwesenheit der organischen Säuren im Magen bei Anwendung der Anilinfarben als Reagentien die Anwesenheit von Salzsäure vorgetäuscht werden kann.

Mit Phloroglucin-vanillin scheint es durchgehend zu sein, dass organische Säuren selbst in sehr starker Concentration keine Reaction geben, während anorganische dieselben sehr deutlich zeigen. Wie bei Phloroglucinvanillin habe ich auch bei den Anilinfarben eine Uebereinstimmung der anderen anorganischen Säuren, wie Salpeter-, Phosphor- und Schwefelsäure mit der Salzsäure in ihren Reactionen constatieren können.

Dieses über die Versuche mit reinen Säurelösungen. Es fragte sich weiter, wie weit die Reactionen der Anilin-

farbstofflösungen durch gewisse im Mageninhalt befindlichen Körper in ihrem Zustandekommen gehindert werden, und ob die Reaction durch irgend etwas Anderes als die Salzsäure hervorgerufen werden könne, so dass dadurch ein Vorhandensein der Salzsäure vorgetäuscht werde. Um mir hierüber Klarheit zu verschaffen, setzte ich die mir zugänglichen Stoffe, die im Mageninhalt vorkommen können, zu reinen Salzsäurelösungen zu, wendete dann die Reagentien an und konnte sehen, ob die Reaction in gleicher Weise zu Stande kam, als ohne jene Stoffe. Die Reactionen reiner Salzsäure-Lösungen mussten oft zur Controle herangezogen werden. Es zeigte sich, dass Dextrin und Stärke ohne Einfluss auf die Reaction ist; dass Albuminate, Peptone und Phosphate hemmend einwirkten, hatten schon Uffelmann und Andere angegeben, wie weit aber diese Hemmung gehe, war bisher nicht ersichtlich. Es schien desshalb von Interesse festzustellen, wie stark bei verschiedenen Salzsäure-Concentrationen die Concentration der Albuminate, Peptone und Phosphate sein müsse, damit eine Reaction der Farbstoffe nicht zu Stande komme. Ich bereitete mir desshalb verschiedene Salzsäurelösungen von folgenden Concentrationen:

1 : 100.
0,2 : 100.
1 : 1000.
0,2 : 1000.
0,1 : 1000.

Dann bereitete ich mir Lösungen von Peptonen, Albuminaten und Phosphaten von verschiedener Concentration, mischte von beiden Lösungen gleiche Quantitäten und prüfte mit den genannten Reagentien.

Bei den nachfolgenden Tabellen ist zunächst am Kopf die Concentration der Zusatzflüssigkeit dann in der

ersten Columne die der Mischung angegeben, die ja nur halb so stark ist, wie die der zunächst bereiteten Flüssigkeit.

Peptonlösung 2,5 : 100.

Reagens	Conc. der Peptonlös.	Conc. der H.Cl. Lös.	Reaction
Methylviolett	1,25 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	violett, kaum noch eine blaue Reaction zu erkennen.
		0,5 : 1000	violett, keine Reaction
Tropaeolin	1,25 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	gelb, keine Reaction

Peptonlösung 1 : 100.

Reagens	Conc. der Peptonlös.	Conc. der H.Cl. Lös.	Reaction
Methylviolett	0,5 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	geringe blaue Reaction
		0,5 : 1000	violett, keine Reaction
Tropaeolin	0,5 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	geringe rote Reaction
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction

Peptonlösung 0,5 : 100.

Reagens	Conc. der Peptonlös.	Conc. der H.Cl. Lös.	Reaction
Methylviolett	0,25 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	blau m. violetter Nüance
		0,1 : 1000	violett, keine Reaction
Tropaeolin	0,25 : 100	0,1 : 100	rot
		0,5 : 1000	rot
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction

Peptonlösung 0,2 : 100.

Reagens	Conc. der Peptonlös.	Conc. der H.Cl. Lös.	Reaction
Methylviolett	0,1	0,5 : 1000	blau
		0,1 : 1000	violett, keine Reaction
Tropaeolin	0,1	0,5 : 1000	rot
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction

Bei Lösungen von Pepton von 0,05 : 100 ist auf die Reaction das Methylviolett und Tropaeolin ein geringer Einfluss noch zu erkennen, bei schwächeren Peptonlösungen nicht mehr, denn bei einer Lösung, die die Concentration von 1 : 4000 hatte, war gar kein hemmender Einfluss mehr zu bemerken.

Da nun die Reaction des Congorot schon durch viel geringere Mengen beeinflusst wird, so habe ich diese Farbe für sich genommen, und seien die Resultate, die sich ergaben, hier angefügt:

Peptonlösung 0,25 : 100 0,125 : 100.
0,5 : 1000.

Reagens	Peptonlös.	Salzsäurelös.	Reaction
Congorot	0,125 : 100	0,5 : 100	blau opalisierend
		0,1 : 100	violett „
		0,5 : 1000	lila „
		0,1 : 1000	rot „
	0,625 : 1000	0,5 : 100	blau opalisierend
		0,1 : 100	violett „
		0,5 : 1000	lila „
		0,1 : 1000	schmutzig rot
		0,05 : 1000	rot opalisierend

Reagens	Peptonlösung	Salzsäurelös.	Reaction
	0,25 : 1000	0,5 : 100	blau opalisierend
		0,1 : 100	violett (1 : 1000 Milchs. und Congorot entsprechend
		0,5 : 1000	lila
		0,1 : 1000	schmutzigrot, lila Nüance
		0,05 : 1000	schmutzig rot
		0,01 : 1000	rot

Man sieht hieraus, von welch' grossem Einfluss die Gegenwart von Pepton auf das Zustandekommen der Reaction des Congorot auf Salzsäure ist, so dass selbst geringe Mengen Pepton, wie eine Concentration von 1 : 4000, wenn auch nicht die Reaction völlig aufheben, so doch die Uebergangsfarben von blau zum rot als Reaction auftreten lassen, aus denen man keinen Schluss auf das Vorhandensein von Salzsäure machen kann.

Reagens	Peptonlösung	Salzsäurelös.	Reaction
Phloroglucin-vanillin 5 : 100, 2 : 100, 1 : 100, 0,5 : 100	2,5 : 100	0,5 : 100	Reaction
		0,1 : 100	keine Reaction
	1,0 : 100	0,1 : 100	Reaction
		0,5 : 1000	keine Reaction
	0,5 : 100	0,5 : 1000	Reaction
		0,1 : 1000	keine Reaction
	0,25 : 100	0,5 : 1000	Reaction
		0,1 : 1000	keine Reaction

Es geht hieraus hervor, dass Pepton entgegen der Ansicht von Haas einen hemmenden Einfluss auf die Reaction des Phloroglucin-vanillin auf Salzsäure hat, wenn derselbe auch um Vieles geringer ist, als beim Methylviolett, Tropaeolin und Congorot.

Um nun das Verhalten der Reactionen der einzelnen Reagentien auf Salzsäure bei Anwesenheit von Peptonen zu vergleichen, diene folgende Tabelle:

Reagens	Bei einer Concentration des Pepton	Ist der stärkste Salzsäuregrad, der durch keine Reaction mehr zu erkennen ist.
Phloroglucin-vanillin	2,5 : 100 1 : 100 0,5 : 100 0,25 : 100	0,1 : 100 0,5 : 1000 0,1 : 1000 0,1 : 1000
Methylviolett	1,25 : 100 0,5 : 100 0,25 : 100 0,1 : 100	0,1 : 100 0,5 : 1000 0,1 : 1000 0,1 : 1000
Tropaeolin	1,25 : 100 0,5 : 100 0,25 : 100 0,1 : 100	0,1 : 100 0,5 : 1000 0,1 : 1000 0,1 : 1000
Congorot	0,125 : 100 0,625 : 1000 0,25 : 1000	0,1 : 100; 0,1 : 1000 0,1 : 100; 0,05 : 1000 0,1 : 100; 0,01 : 1000

Beim Congorot gab ich in der letzten Rubrik zwei Zahlen an, um das Verschwinden einer schönen blauen Reaction und das Verschwinden jeglicher Reaction zu kennzeichnen. Hieraus ist ersichtlich, dass Phloroglucin vanillin am Schwächsten in seiner Reaction durch Peptone gehemmt wird, Tropaeolin und Methylviolett ihm folgen und sich völlig gleichstehen, Congorot durch die geringsten Mengen Pepton in seiner Reaction auf Salzzäure gehemmt wird, wenn man ein Ausbleiben einer blauen Reaction als Hemmung auffassen will.

Die Albuminate wirkten in gleicher Weise wie die Peptone auf die Reaction der Anilinfarben auf Salzsäure ein; als Beweis seien hier nur die Zahlen angeführt, die sich ergeben, wenn man eine Lösung von getrocknetem Hühnereiweis 1 : 100 zu den verschiedenen Salzsäurelösungen zusetzt; es ergeben sich dieselben Zahlen wie bei einer gleich stark concentrierten Peptonlösung.

Lösung von getrocknetem Hühnereiweis 1,0 : 100.

Reagens	Concentr. d. Eiweislös.	Salzsäure-Concentr.	Reaction
Congorot	0,5 : 100	0,5 : 100	blau
		0,1 : 100	lila
		0,5 : 1000	schmutzig rot
		0,1 : 1000	rot, keine Reaction
Tropaeolin	0,5 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	rot, geringe Reaction
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction
Methylviolett	0,5 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	violett
		0,1 : 1000	violett
Phloroglucin-vanillin	0,5 : 100	0,5 : 1000	Reaction
		0,1 : 1000	keine Reaction

Lösung Pepton 1 : 100 + gleiches Quantum Hühnereiweislösung 1 : 100, also eine Lösung theils verdauten, theils nicht verdauten Eiweiss in einer Concentration von 1 : 100.

Reagens	Conc. d. Eiweis- und Peptonlös.	Salzsäure-Concentr.	Reaction
Congorot	0,5 : 100	0,5 : 100	blau
		0,1 : 100	violett
		0,5 : 1000	lila
		0,1 : 1000	rot, keine Reaction
Tropaeolin	0,5 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	rot
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction
Methylviolett	0,5 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	violett
Phloroglucin-vanillin		0,5 : 1000	Reaction
		0,1 : 1000	keine Reaction

Aus der Uebereinstimmung des hemmenden Einflusses der gelösten Alluminate und Peptone wird sehr wahrscheinlich, dass die sämmtliche Menge Eiweiss, die mit der Nahrung aufgenommen wird, in gelöstem Zustande, ob noch unverdaut oder in welchem Stadium der Verdauung sie sich immer befindet, in gleicher Weise und deshalb summarisch hemmend auf die Reaction unserer Reagentien einwirkt.

Dieses über den hemmenden Einfluss der Peptone und Albuminate. In gleicher Weise wie bei ihnen verfuhr ich bei den Phosphaten.

Von Fleischer wurde das saure phosphorsaure Natron als ein die Reaction der Anilinfarben auf Salzsäure hemmender Körper angegeben, sonst fand ich überall nur angegeben, dass die Phosphate die Reaction der Anilinfarben auf freie Salzsäure hemmten, welche von den Phosphaten das waren, wie weit sich der hemmende Einfluss erstreckte, und ob er bei allen sich in gleich starker Weise geltend machte, blieb für mich eine offene Frage.

Zunächst die Resultate über das Mononatriumphosphat mit dem ich Versuche in verschiedenen Concentrationen anstellte:

Mononatriumphosphat 1 : 100.

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Congorot	0,5 : 100	0,5 : 100 0,1 : 100	blau rot, keine React. mehr
Methylviolett	0,5 : 100	0,5 : 100 0,1 : 100	grün violett, keine Reaction mehr

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Tropaeolin	0,5 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	ganz geringe React. noch zu erkennen
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction mehr
Phloroglucin-vanillin	0,5 : 100	0,1 : 100	Reaction
		0,5 : 1000	keine Reaction

Mononatriumphosphat 1 : 400.

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Congorot	0,125 : 100	0,5 : 100	blau
		0,1 : 100	blau, geringe violette Nüance
		0,5 : 1000	rot, keine Reactionen
Methylviolett	0,125 : 100	0,5 : 100	grün
		0,5 : 1000	blau
		0,1 : 1000	violett, keine React.
Tropaeolin	0,125 : 100	0,5 : 100	rot
		0,1 : 100	rot
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction
Phloroglucin-vanillin	0,125 : 100	0,5 : 1000	rot, Reaction
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction

Mononatriumphosphat 0,1 : 100.

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Congorot	005 : 100	0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	violette Nüance
		0,1 : 1000	lila
		0,05 : 1000	rot
Methylviolett	0,05 : 100	0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	blau
		0,1 : 1000	violett, keine React.

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Tropaeolin	0,05 : 100	0,1 : 100	rot
		0,5 : 1000	rot
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction
Phloroglucin-vanillin	0,5 : 100	0,5 : 1000	rot, noch Reaction
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction

Monokaliumphosphat 1 : 100.

Reagens	Phosph. Concentr.	Salzs. Conc.	Reaction
Congorot	0,05 : 100	0,5 : 100	blau
		0,1 : 100	violett
		0,5 : 1000	lila
		0,1 : 1000	lila
		0,05 : 1000	schmutzig rot
Methylviolett	0,5 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	blau, violette Nüance
		0,1 : 1000	violett, keine React.
Tropaeolin	0,5 : 100	0,1 : 100	rot
		0,5 : 1000	geringe rote React.
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction
Phloroglucin-vanillin	0,5 : 100	0,1 : 100	rot, Reaction
		0,5 : 1000	gelb, keine Reaction

Hieraus ergiebt sich, dass der hemmende Einfluss des Mononatriumphosphats auf die Reaction des Congorot, Methylviolett und Tropaeolin viel stärker ist, als der des Monokaliumphosphats, dass das Phloroglucin-vanillin aber in gleicher Weise vom Monokalium-, wie vom Mononatriumphoshat beeinflusst wird und zwar in weit geringerem Maasse als die drei anderen Reagentien. Was das Natriumphosphat betrifft, dessen Reaction alkalisch ist, so kann an ihm auch ein die Reaction der Anilinfarben

hemmender Einfluss bemerkt werden, es fragt sich nur, ob dieses von seiner Alkalescenz herrührt oder ob es neben seiner neutralisierenden Wirkung auch einen reactionshemmenden Einfluss ausübt. Um dieses zu entscheiden, machte ich folgenden Versuch:

60 Cbcm einer $^1/_2{}^0/_0$ Na_3PO_4lösung werden mit 1 Tropfen Corallinlösung versetzt und mit einer $1{}^0/_0$ HCl-lösung titrirt. Es waren nun 1,5 Cbcm HCllösung nötig, um die 60 Cbcm Na_3PO_4lösung zu neutralisiren. 60 Cbcm Na_3PO_4lösung enthalten 0,3 Na_3PO_4, $1^1/_2$ Cbcm HCllösung enthalten 0,015 HCl.

$$0{,}3\ Na_3PO_4 = 0{,}015\ HCl.$$
$$1{,}0\ Na_3PO_4 = 0{,}05\ \ HCl.$$

Nehme ich nun zu einer zu untersuchenden Mischung 2 Cbcm der $^1/_2{}^0/_0$ Na_3PO_4lösung und 2 Cbcm HCllösung der verschiedenen Salzsäurelösungen, so enthalten die 4 Cbcm Mischung 0,005 Na_3PO_4, die 0,00025 HCl neutralisiren.

Es enthalten nun:

4 Cbcm	0,5	: 100	HCllösung	0,02	HCl.
„	0,1	: 100	„	0,004	„
„	0,5	: 1000	„	0,002	„
„	0,1	: 1000	„	0,0004	„
„	0,05	: 1000	„	0,0002	„

Zieht man von diesen Werten das, was zur Neutralisation verwandt wird, ab und verwandelt den Rest wieder in den Procentgehalt der 4 Cbcm, so wird man erkennen können, ob neben der neutralisirenden Einwirkung sich auch ein die Reaction hemmender Einfluss geltend macht

Natrium phosphoricum 0,5 : 100.

Reagens	Conc. der $No_3Po_4l.$	Salzsäure-concentr.	Salzsäure-concentration	Reaction
		ursprüngl.	nach Abzug d. zur Neutralisation verbr. Menge	
Congorot	0,25 : 100	0,5 : 100	0,49375 : 100	blau
		0,1 : 100	0,09375 : 100	blau,viol.Nüance
		0,5 : 1000	0,4375 : 1000	lila
		0,1 : 1000	0,0375 : 1000	rot
Methylviolett	0,25 : 100	0,5 : 100	0,49375 : 100	grün
		0,1 : 100	0,09375 : 100	blau
		0,5 : 1000	0,4375 : 1000	violette Nüance
		0,1 : 1000	0,0375 : 1000	violett, keine Reaction
Tropaeolin	0,25 : 100	0,5 : 100	0,49375 : 100	rot
		0,1 : 100	0,09375 : 100	rot
		0,5 : 1000	0,4375 : 1000	rot
		0,1 : 1000	0,0375 : 1000	gelb,keineReact.

Nach dieser Berechnung ergiebt sich, dass dem Natrium phosphoricum kein reactionshemmender Einfluss zuzuschreiben ist, sondern dass die Erscheinung nur aus seiner Alkalescenz abzuleiten ist. Vergleicht man die oben angeführten Werte, die die Reaction des Congorot bei reiner Salzsäurelösung präcisiren, so ergiebt sich, dass sie völlig mit den hier angegebenen stimmen, wenn man den neutralisierenden Einfluss der Natrium phosphoricumlösung in Abzug bringt.

Abgesehen davon, dass Galle, die beim Erbrechen häufig dem Mageninhalt beigemischt wird, die Farbe der Reaction vermöge ihrer Eigenfarbe zu beeinflussen im Stande ist, konnte ich ihr auch einen geringen die Reaction hemmenden Einfluss nachweisen. —

Galle vom Ochsen in 10facher Verdünnung.

Reagens	Concentr. der Galle	Concentration der Salzsäure	Reaction
Congorot	5 : 100	0,5 : 100	blau
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	blau
		0,1 : 1000	rot, keine Reaction
Methylviolett	5 : 100	0,5 : 100	grün
		0,1 : 100	blau
		0,5 : 1000	blau
		0,1 : 1000	violett, keine React.
Tropaeolin	5 : 100	0,5 : 100	rot
		0,5 : 1000	rot
		0,1 : 1000	gelb, keine Reaction

Dieses über die Stoffe, die die Reaction der Anilinfarben zu hemmen im Stande sind.

In der Auffindung der Stoffe, die eine Reaction auf Salzsäure vorzutäuschen vermögen, kam mir eine Mittheilung Landwehrs zu statten, der in dem Centralblatt für klinische Wissenschaften 1886 337—340 angiebt, dass Milchsäure und Kochsalz Methylviolett blau zu färben vermögen. Ich konnte die Reaction weiter präcisieren.

Methylviolett.

Concentration d. Kochsalzlös.	Milchconcentr. der Mischung	Reaction
1 : 100	0,5 : 1000	blau
	0,1 : 1000	blau, geringe violette Nüance
	0,05 : 1000	noch geringe Reaction zu erkennen.
0,25 : 100	0,5 : 1000	blau
1 : 1000	0,5 : 1000	blau, ganz geringe violette Nüance

Hieraus ergiebt sich, dass, wenn eine Flüssigkeit 1 : 1000 Kochsalz enthält und nur 0,5 : 1000 Milchsäure,

der Zusatz von Methylviolett eine Reaction hervorruft, die als eine völlig deutliche Salzsäurereaction erkannt werden wird. Genau so wie Milchsäure verhält sich die Ameisensäure in Beziehung auf den letzten Versuch. Auch Buttersäure und Essigsäure geben mit Kochsalz zusammen eine Blaufärbung des Methylviolett, nur bedarf es bei ihnen einer ungefähr 10fach stärkeren Concentration, als dies bei Milchsäure und Ameisensäure der Fall war. Wie Kochsalz, so geben auch Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorcalcium und Chlormagnesium in Verbindung mit den organischen Säuren eine Bläufärbung des Methylvioletts.

Die Angaben Cahns u. v. Mering [1]), dass die Chlorsalze allein Methylviolett blau zu färben vermögen, scheint mir nicht von Belang zu sein, da dazu so grosse Mengen nötig sind, wie sie im Magen wohl nie vorkommen werden.

Es bleibt noch übrig, dass wir die einzelnen Reagentien jetzt auf ihren Wert in der Praxis hin betrachten. Zunächst das Methylviolett.

Man muss nach meinen Untersuchungen das Methylviolett als das schlechteste der Reagentien bezeichnen. Wenn es auch bei reinen Säurelösungen auf sehr geringe Mengen Säure reagiert, so hat es doch folgende Fehler. Zunächst kann man aus einem Zustandekommen einer Reaction (Blaufärbung) nicht auf die Anwesenheit von Salzsäure schliessen. Denn abgesehen davon, dass die organischen Säuren in starker Concentration, wie auch beim Tropaeolin eine Reaction hervorrufen, können grosse Mengen Kochsalz für sich und ganz kleine Mengen Kochsalz bei Anwesenheit von Milchsäure und Ameisensäure (1 : 1000 Säure und 1 : 1000 Kochsalz) eine Blaufärbung verursachen. Dass man aus einem Ausbleiben einer

1) Deutsches Archiv f. klin. Med. Bd. XXXIX.

Blaufärbung nicht schliessen darf, dass in dem zu untersuchenden Gemisch keine Salzsäure vorhanden ist, hat das Methylviolett in gleich starkem Maasse mit dem Tropaeolin überein, da in gleicher Weise Tropaeolin und Methylviolett durch Peptone, Albuminate, Phosphate und Galle in ihrer Reaction auf Salzsäure gehemmt werden. Dass unter diesen Umständen bei Untersuchung von Magenflüssigkeiten aus den Reactionen, die man mit dem Methylviolett erhält, kein sicherer Schluss über die Säuresecretion des Magens gemacht werden kann, liegt auf der Hand. In wieweit ein reactionshemmender Einfluss der Galle von Belang ist, speciell in den Fällen, wo Riegel[1]) bei perpetuirlichem Rückfluss der Galle in den Magen die Salzsäure vermisste, will ich dahin gestellt sein lassen.

Das Tropaeolin stimmt in der Stärke seiner Reaction bei reinen Säurelösungen ziemlich mit dem Methylviolett überein. Man kann wohl mit einiger Sicherheit bei einer Rothfärbung desselben auf eine Anwesenheit von Salzsäure in dem zu untersuchenden Gemisch schliessen, wenngleich im Auge behalten werden muss, dass die organischen Säuren, wenn auch in sehr starker Concentration, dieselbe Farbenmetamorphose hervorzubringen im Stande sind. Aus einem Ausbleiben der Reaction kann, wie schon erwähnt, nicht auf ein Fehlen der Salzsäure geschlossen werden, da in gleicher Weise wie beim Methylviolett, Peptone, Albuminate, Phosphate und Galle die Reaction hemmen. Ein besonderer Fehler haftet dem Tropaeolin an, dass seine Reaction durch geringe Verunreinigung der zu untersuchenden Flüssigkeit getrübt werden kann und die Reaction bei Verunreinigung sehr rasch

1) Zeitschrift für klinische Medicin. Bd. XI. Heft 2 und 3.

verschwindet, indem Fluorescenz auftritt und die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe annimmt. Auch ist zu beachten, dass die Tropaeolinlösung leicht schlecht wird, und es daher nöthig wird, mit frisch bereiteter Lösung zu arbeiten.

Das Congorot hat vor den eben genannten nach meinen Untersuchungen den Vorteil voraus, dass eine wirkliche Blaufärbung nur von anorganischen, von den im Magen vorkommenden Säuren, also nur von der Salzsäure, hervorgebracht werden kann.

Man kann also bei einer Blaufärbung des Congorot den sichern Schluss machen, dass Salzsäure in einer zu untersuchenden Magenflüssigkeit sich befindet. Dagegen steht es in so fern hinter dem Methylviolett und Tropaeolin zurück, als viel geringere Mengen Peptone und Albuminate die Reaction des Congorot auf Salzsäure zu hemmen vermögen. Dann ist auch als nachteilig zu bezeichnen, dass beim Verschwinden der Reaction der Uebergang vom Blau der Reaction zum Rot der Eigenfarbe ein zu allmähliger ist, und dass die dazwischen liegenden Farben, speciell das Violett zu leicht mit einer Reaction des Congorot auf Milchsäure verwechselt werden kann. Man kann also nicht, wie man nach Hösslin's Empfehlung hoffen durfte, bei violett auf Milchsäure schliessen, und es so als differential diagnostisches Reagens für beide Säuren, die Salzsäure und die Milchsäure verwerthen. Allerdings neigt die Farbe, die bei Anwesenheit von Peptonen, Albuminaten oder Phosphaten, Salzsäure und Congorot auftritt, mehr zum Lila, während Congorot bei Anwesenheit organischer Säuren sich rein violett färbt, jedoch es ist, was speciell beim Congopapier ins Gewicht fällt, eine Unterscheidung dieser Farben sehr schwer.

Beim Phloroglucin-vanillin kann man bei Rotfärbung mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Salzsäure schliessen.

Wenn noch vor Kurzem Haas bestätigte, was vom Phloroglucin-vanillin behauptet wurde, dass nämlich Peptone, Albuminate und Phosphate die Reaction desselben auf Salzsäure zu hemmen nicht im Stande wären, so kann ich dasselbe nicht aufrecht erhalten, sondern, wie sich aus meinen Tabellen ergiebt, ist der hemmende Einfluss der genannten Stoffe bei der Reaction des Phloroglucin-vanillin nicht viel geringer, als bei der Reaction des Methylviolett und Tropaeolin. Was das Phloroglucin-vanillin vor den anderen Reagentien auszeichnet, das ist, dass wir keinen Uebergang der Farbe der Reaction zu der Eigenfarbe bei schwächer werdender Säurelösung und stärker werdender Concentration der reactionshemmenden Stoffe bemerken können. Wie störend dieser Uebergang beim Congorot ist, habe ich schon erwähnt, aber auch beim Methylviolett konnte dieser Uebergang vom Blau zum Violetten und beim Tropaeolin vom Rot zum Gelben eine Entscheidung schwer machen, ob eine Reaction vorhanden war oder nicht, so dass oft nur beim Vergleichen mit rein verdünnter Farbstofflösung ein Unterschied erkannt werden konnte; beim Phloroglucin-vanillin kann man sicher sagen, ob eine Reaction vorhanden ist oder nicht, denn entweder tritt eine Rotfärbung auf, oder der Fleck auf dem Porzellanschälchen bleibt gelb. Hierin, und darin, dass Peptone, Albuminate und Phosphate auf die Reaction des Phloroglucin-vanillin am wenigsten hemmenden Einfluss ausüben, beruht der Vorzug desselben, weshalb ich es als das beste Reagens auf Salzsäure bezeichnen kann. Dasselbe empfiehlt sich noch dadurch, dass man eine zu untersuchende Flüssigkeit nicht zu filtrieren braucht, sondern ohne dies leicht einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen bringen kann, um die Untersuchung anzustellen.

Bemerkt sei noch, dass ich oft, wenn eine Reaction ausgeblieben war, noch eine Reaction erhielt, wenn ich auf den gelben Fleck, der nach dem Verdampfen der Mischung auf dem Porzellanschälchen zurückblieb, noch einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit brachte und über der Gasflamme verdampfen liess; es bildete sich dann der Peripherie des Tropfens entsprechend ein roter Ring.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen uns fragen, von welchem Werthe Untersuchungen über die physiologische und pathologische Secretion des Magens mit den von mir besprochenen Reagentien sind, so müssen wir sagen, dass die Resultate derselben mindestens mit grosser Vorsicht aufgenommen werden müssen. Hat man auch bald wieder darauf verzichtet, Erbrochenes zu untersuchen, so muss doch gesagt werden, dass auch bei einer Probemahlzeit, selbst wenn eine sorgfältige Ausspülung des Magens vorher vorgenommen war, alle jene Stoffe in der ausgeheberten Flüssigkeit vorhanden sein können, deren Einwirkung auf die Reaction der 4 untersuchten Reagentien wir besprochen haben. —